Über die Synthese von langen aliphatischen Säuren mit Seitenketten

Verkürzte Fassung der

Inaugural-Dissertation

zur Erlangung der Doktorwürde der mathematisch-naturwissenschaftlichen Abteilung der philosophischen Fakultät der Universität Basel

vorgelegt von

Ernst Willi

aus Ettiswil (Kt. Luzern)

BASEL

Buchdruckerei Emil Birkhäuser & Cie.

1932

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41546709_0154

Über die Synthese von langen aliphatischen Säuren mit Seitenketten

Verkürzte Fassung der

Inaugural-Dissertation

zur Erlangung der Doktorwürde der mathematisch-naturwissenschaftlichen Abteilung der philosophischen Fakultät der Universität Basel

vorgelegt von

Ernst Willi

aus Ettiswil (Kt. Luzern)

BASEL

Buchdruckerei Emil Birkhäuser & Cie.

1932

Genehmigt von der mathematisch-naturwissenschaftlichen Abteilung der philosophischen Fakultät auf Antrag der Herren Professoren Dr. *H. Rupe* und Dr. *Fr. Fichter*.

Basel, den 21. Januar 1932.

Prof. Dr. *A. Buxtorf*
Dekan.

Herrn *Ernst Willi* wurde von der mathematisch-naturwissenschaftlichen Abteilung der philosophischen Fakultät der Universität Basel am 25. Januar 1932 erlaubt, diese verkürzte Fassung seiner am 21. Januar 1932 genehmigten Inaugural-Dissertation drucken zu lassen. Die vollinhaltliche Arbeit kann eingesehen oder entliehen werden:

1. in der organischen Abteilung der chemischen Anstalt der Universität Basel;
2. in der Universitätsbibliothek Basel;
3. in der Schweizerischen Landesbibliothek in Bern.

Meinen lieben Eltern gewidmet

R. UNIV.
BIBLIOTHEEK
LEIDEN

Sonderabdruck aus Helvetica Chimica Acta, Volumen XV
Fasciculus Quartus.

Darstellung höher molekularer Fettsäuren mit Seitenketten.

Das nachstehend beschriebene synthetische Verfahren zur Darstellung längerer Fettsäuren mit aliphatischen Seitenketten bietet prinzipiell nichts Neues, dürfte aber zu einem solchen Zwecke noch nicht verwendet worden sein. Man geht von einem gesättigten Methylketon aus, lässt darauf Bromessigester und Zink einwirken und spaltet aus dem zunächst entstandenen Oxyester Wasser ab. Der ungesättigte Ester wird katalytisch hydriert, dann zur freien Säure verseift, diese in das Chlorid verwandelt und das Säurechlorid mit Zinkdimethyl in ein neues gesättigtes Methylketon übergeführt. Aus diesem Keton entsteht dann mit Bromessigester ein zweiter Oxysäure-ester usw. Es lag uns hauptsächlich daran, festzustellen, ob diese Methode praktisch brauchbar ist. Wir gingen vom Methyldecanon aus, das wir aus Önanthyliden-aceton durch Hydrierung herstellten und führten die eben geschilderten Operationen im ganzen dreimal durch, wir gelangten auf solche Weise zu einer mit der Stearinsäure isomeren Säure mit 18 Kohlenstoffatomen, d. h. zu einer Säure mit einer geraden Kette von 15 Kohlenstoffatomen und drei Methyl-seitenketten. Die Ausbeuten sind bei allen einzelnen Etappen recht gute, zweifellos dürften sich auf diesem Wege noch viel längere Säuren mit Seitenketten darstellen lassen[1]).

[1]) Nachtrag während der Korrektur: In einer sehr interessanten, soeben veröffentlichten Abhandlung, hat *Erwin Chargaff* (B. **65**, 745 (1932)) die Darstellung höherer Fettsäuren mit einer α-ständigen Alkylgruppe beschrieben; die Säuren wurden nach dem Malonester-Verfahren gewonnen.

Von allen — es sind alles Flüssigkeiten — dieser neu dargestellten Verbindungen wurde die Viskosität bestimmt[1]).

Zum experimentellen Teil ist noch folgendes zu bemerken:

Zur Abspaltung von Wasser aus den Oxyestern, also zur Gewinnung der ungesättigten Säure-ester, eignete sich am besten Destillation mit Zinkchlorid unter vermindertem Drucke. Die katalytische Hydrierung in Gegenwart von Nickel wurde mit den ungesättigten Estern, nicht mit den Säuren, ausgeführt, sie verläuft unter gewöhnlichem Drucke äusserst langsam, eine Druckerhöhung aber auf 60 bis 70 Atmosphären führt rasch zum Ziel, bei der letzten, der Dimethyl-tridecensäure, musste überdies auf 50° erwärmt werden. Die drei hier beschriebenen Säuren sind schwer bewegliche, geruchlose Flüssigkeiten, die auch bei längerem Verweilen im Eisschranke nicht fest wurden. Ihre Natriumsalze sind in Wasser ziemlich schwer löslich und haben durchaus den Charakter von Seifen, schwer löslich sind auch die Calcium-, Barium- und Kupfersalze.

I. $CH_3 \cdot (CH_2)_7 \cdot CO \cdot CH_3$ Methyl-decanon

↓ + Bromessigester + Zn
↓ $- H_2O$

II. $CH_3 \cdot (CH_2)_7 \cdot C(CH_3)=CH \cdot COOC_2H_5$

↓ $+ H_2$ und verseift

III. $CH_3 \cdot (CH_2)_7 \cdot CH(CH_3) \cdot CH_2 \cdot COOH$

↓ Säurechlorid + $Zn(CH_3)_2$

IV. $CH_3 \cdot (CH_2)_7 \cdot CH(CH_3) \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CH_3$

↓ + Bromessigester + Zn
↓ $- H_2O$

V. $CH_3 \cdot (CH_2)_7 \cdot CH(CH_3) \cdot CH_2 \cdot C(CH_3)=CH \cdot COOC_2H_5$

↓ $+ H_2$ und verseift

VI. $CH_3 \cdot (CH_2)_7 \cdot CH(CH_3) \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3) \cdot CH_2 \cdot COOH$

↓ Säurechlorid + $Zn(CH_3)_2$

VII. $CH_3 \cdot (CH_2)_7 \cdot CH(CH_3) \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3) \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CH_3$

↓ + Bromessigester + Zn
↓ $- H_2O$

VIII. $CH_3 \cdot (CH_2)_7 \cdot CH(CH_3) \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3) \cdot CH_2 \cdot C(CH_3)=CH \cdot COOC_2H_5$

↓ $+ H_2$ und verseift

IX. $CH_3 \cdot (CH_2)_7 \cdot CH(CH_3) \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3) \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3) \cdot CH_2 \cdot COOH$

[1]) Über die Viskosität von Fettsäuren in Lösungen vgl. *Staudinger* und *Ochiai*. Z. physikal. Ch. [A] **158**, 35 (1931).

Experimenteller Teil.

Önanthyliden-aceton.

$CH_3 \cdot (CH_2)_5 \cdot CH{=}CH \cdot CO \cdot CH_3$

50 g Önanthol[1]), über die Bisulfitverbindung gereinigt, 100 g Aceton und 400 cm³ Natronlauge von 3% wurden 3 Stunden unter guter Eiskühlung, dann weitere 24 Stunden bei Raumtemperatur geschüttelt, dann wurde mit Kochsalz versetzt und ausgeäthert[2]). Der Äther wurde mit 1-proz. Salzsäure, dann mit Natriumbicarbonat und Wasser gewaschen. Die Destillation unter 10 mm Druck gab einen kleinen Vorlauf von unverändertem Önanthol, die Hauptmenge ging zwischen 100 und 132° über, der Rückstand bildete ein dickflüssiges, braunes Öl.

Das Rohprodukt wurde mit Natriumbisulfitlösung durchgeschüttelt, der ausgeschiedene feste Körper abgesogen und mit Äther nachgewaschen. Zersetzung der Bisulfitverbindung mit Natriumcarbonatlösung und Destillieren mit Wasserdampf lieferte eine farblose Flüssigkeit, die nach dem Ausäthern usw. den Sdp. 128—129° unter 10 mm Druck zeigt. Der so erhaltene Körper ist ein Ketoalkohol:

Methyl-β-oxy-octylketon.

$CH_3 \cdot (CH_2)_5 \cdot CH(OH) \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CH_3$

0,1089 g Subst. gaben 0,2791 g CO_2 und 0,1140 g H_2O

$C_{10}H_{20}O_2$	Ber.	C 69,71	H 11,71%
	Gef.	„ 69,90	„ 11,72%

Wurde dieser Ketoalkohol unter vermindertem Druck erhitzt in Gegenwart von 0,02% Jod, so spaltete er Wasser ab und ging in das gesuchte ungesättigte Keton, Önanthyliden-aceton[3]), über. Wasserhelle, stark önanthol-artig riechende Flüssigkeit vom Sdp. 105° unter 10 mm Druck.

0,1824 g Subst. gaben 0,5203 g CO_2 und 0,1870 g H_2O

$C_{10}H_{18}O$	Ber.	C 77,86	H 11,77%
	Gef.	„ 77,80	„ 11,48%

Semicarbazid-semicarbazon: In gewohnter Weise mit 2 Mol Semicarbazid-chlorhydrat und Kaliumacetat dargestellt,

[1]) Bezogen von der Firma *Schimmel & Co.*, Miltitz.

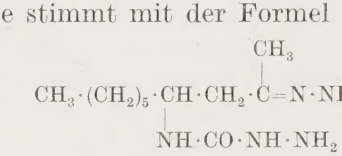
[2]) Barytwasser an Stelle von Natronlauge war weniger günstig.

[3]) Önanthyliden-aceton wurde erstmalig von *Rupe* und *Hinterlach* [B. **40**, 4769 (1907)] dargestellt unter Verwendung von 1-proz. Natronlauge, wahrscheinlich war aber das Produkt nicht ganz rein, die Bildung eines Ketoalkoholes wurde damals nicht beobachtet. Als unsere Arbeit schon abgeschlossen war, fanden wir eine Notiz von *Kyohei Murakami* (C. **1930**, I, 2384), der Önanthol mit Aceton unter Verwendung von 5-proz. Natronlauge kondensiert hatte; er erhielt vermutlich hauptsächlich den Ketoalkohol vom $Sdp._{15,5\ mm}$ 136,5—137,5°. Destillation mit Jod lieferte das ungesättigte Keton vom $Sdp._{15,3\ mm}$ 101,5—102,5°. Monosemicarbazon (?) vom Smp. 110—111°.

bildet es nach dem Umkrystallisieren aus wässrigem Alkohol kleine, weisse Krystalldrusen vom Smp. 172°.

0,0952 g Subst. gaben 23,9 cm³ N_2 (12°, 752 mm)
$C_{12}H_{26}O_2N_6$ Ber. N 29,37 Gef. N 29,34%

Die Analyse stimmt mit der Formel



überein[1]).

Das von der oben beschriebenen Bisulfitverbindung abgetrennte ätherische Filtrat enthielt ausschliesslich das Önanthyliden-aceton. Es wurden ungefähr gleiche Teile Ketoalkohol und ungesättigtes Keton bei der Kondensation gebildet.

Kolbenrückstand: Nach längerem Stehen im Eisschrank zeigten sich in dem dickflüssigen Kolbenrückstande Krystalle. Sie wurden vom Öl getrennt und auf Ton abgepresst. Aus verdünntem Alkohol umkrystallisiert, lieferten sie einen Körper in glänzenden, weissen Blättchen vom Smp. 85—86°.

0,2146 g Subst. gaben 0,5592 g CO_2 und 0,2246 g H_2O
$C_{17}H_{34}O_3$ Ber. C 71,27 H 11,97%
Gef. „ 71,07 „ 11,71%

Es ist hier also ein Ketoglykol entstanden, das β,β-Dioxydioctylketon:

$$CH_3\cdot(CH_2)_5\cdot CH(OH)\cdot CH_2\cdot CO\cdot CH_2\cdot CH(OH)\cdot(CH_2)_5\cdot CH_3$$

Nach der Methode von *Zerewitinoff* konnte die Anwesenheit von 2 Hydroxylgruppen nachgewiesen werden.

0,1880 g Subst. gaben 34,1 cm³ CH_4 (16°, 725 mm)
$C_{17}H_{34}O_3$ Ber. CH_4 29,42 cm³ (0°, 760 mm) OH 11,88%
Gef. „ 30,62 cm³ (0°, 760 mm) „ 12,08%

Dieses Ketoglykol entsteht nur in einer Ausbeute von 3—5%.

Methyl-decanon.

Formel I.

40 g des ungesättigten Ketones, gelöst in 350 cm³ Alkohol von 75%, wurden mit 40 g Nickelkatalysator und Wasserstoff geschüttelt. Nach ca. 60 Minuten war 1 Mol H_2 aufgenommen (ber. für 1 H_2 = 5,89 Liter, verbraucht 6,1 Liter). Von da an verlangsamte sich die Aufnahme sehr, doch liessen sich noch 300 cm³ mehr absorbieren. Dann wurde die Hauptmenge des Alkohols mit Wasserdampf übergetrieben, nachher destillierte auch das Hydrierungsprodukt selbst über. Der Alkohol wurde mit einem Birektifikator abdestilliert, der Rückstand mit der Hauptmenge vereinigt und diese

[1]) *Rupe* und *Hinterlach*, B. **40**, 4769 (1907), gaben s. Zt. den Smp. 156—157° an, wahrscheinlich war der Körper damals noch nicht ganz rein.

unter Kochsalzzusatz ausgeäthert. Nach dem Verjagen des Äthers wurde mit *Beckmann*'scher Mischung unter Kühlung durchgeschüttelt, um durch Überhydrierung entstandenen sekundären Alkohol zu oxydieren. Dann machte man sodaalkalisch nud trieb mit Wasserdampf über. Der Siedepunkt des farblosen, angenehm ätherisch riechenden Ketones liegt unter 10 mm Druck bei 92°. Ausbeute: 97 g entsprachen 92% der Theorie. Beim Abkühlen des Ketones unter 0° krystallisiert es in langen, farblosen Nadeln, die den Smp. 2,5° zeigen.

0,2173 g Subst. gaben 0,6112 g CO_2 und 0,2494 g H_2O

$C_{10}H_{20}O$ Ber. C 76,85 H 12,91%
Gef. „ 76,70 „ 12,84%

Semicarbazon: bildet nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol und Wasser feine, weisse Blättchen vom Smp. 126°.

0,1390 g Subst. gaben 23,7 cm³ N_2 (12°, 748 mm)

$C_{11}H_{23}ON_3$ Ber. N 19,71 Gef. N 19,84%

9-Methyl-9-oxy-undecansäure-11-äthylester.

15,6 g des Ketones, 20 g Monobromessigsäure-äthylester und 8 g Zinkspäne werden in 90 cm³ trockenem Benzol angeheizt. Nach dem Einsetzen der spontanen Reaktion muss der Kolben vom Wasserbade weggenommen werden, nach dem Abflauen der Reaktion wird noch eine Stunde zum lebhaften Sieden erhitzt. Nach der Aufarbeitung, Zersetzen mit 10-proz. Schwefelsäure in eiskalter Lösung, Waschen der Ätherlösung mit Natriumbicarbonat und Trocknen, geht bei der Destillation zuerst ein kleiner Vorlauf über, aus Monobromessigester bestehend, die Hauptmenge geht unter 10 mm Druck bei 157° über. Ausbeute: 80% von der verwendeten Menge des Ketones. Der Ester, ein farbloses und fast geruchloses Öl, ist, wie die Analyse zeigt, nicht ganz rein, sondern hat schon etwas Wasser verloren.

0,1120 g Subst. gaben 0,2854 g CO_2 und 0,1158 g H_2O
0,1154 g Subst. gaben 0,2941 g CO_2 und 0,1182 g H_2O

$C_{14}H_{28}O_3$ Ber. C 68,79 H 11,54%
Gef. „ 69,49; 69,52 „ 11,57; 11,46%

Das wird auch bestätigt durch eine OH-Bestimmung nach *Zerewitinoff:*

0,1190 g Subst. gaben 9,9 cm³ CH_4 (20°, 738 mm)

$C_{14}H_{28}O_3$ Ber. CH_4 10,91 cm³ (0°, 760 mm) OH 6,96%
Gef. „ 9,60 cm³ (0°, 760 mm) „ 6,13%

9-Methyl-undecen-9-säure-11-äthylester.

Formel II.

Zur Darstellung des ungesättigten Esters wurde zuerst Kochen mit Ameisensäure oder Destillation mit 1% Jod ohne Erfolg versucht. Dagegen führte folgendes Verfahren zum Ziel. Je 10 g

Oxyester wurden mit 1 g frisch geschmolzenem und pulverisiertem Zinkchlorid bei einem Druck von 60—70 mm zur Destillation gebracht. Nach einmaliger Wiederholung dieses Verfahrens ist der Körper rein und siedet unter 10 mm Druck bei 142—143°.

0,1335 g Subst. gaben 0,3630 g CO_2 und 0,1403 g H_2O

$C_{14}H_{26}O_2$	Ber. C 74,27	H 11,59%
	Gef. „ 74,16	„ 11,75%

Fast geruchloses, farbloses Öl, wasserhell, leicht beweglich und stark lichtbrechend.

9-Methyl-undecansäure-11-äthylester.

Formel III.

Zur Hydrierung in die gesättigte Säure gingen wir vom Ester aus, weil erfahrungsgemäss die freien Säuren viel schwerer zu reduzieren sind als ihre Ester. 40 g Ester der ungesättigten Säure, gelöst in 400 cm³ 75-proz. Alkohol werden unter Verwendung von 40 g Nickelkatalysator mit Wasserstoff geschüttelt. Bei Raumtemperatur ist die Wasserstoffaufnahme sehr langsam, erst nach 3 ½ Tagen wurden 85% der theoretischen Menge Wasserstoff aufgenommen. Der neue hydrierte Ester zeigt unter 10 mm Druck den Sdp. 134°. Wasserhelle, schwach fettsäureähnlich riechende Flüssigkeit.

0,2875 g Subst. gaben 0,7746 g CO_2 und 0,3175 g H_2O

$C_{14}H_{28}O_2$	Ber. C 73,61	H 12,37%
	Gef. „ 73,46	„ 12,35%

Die Zeit für die Hydrierung konnte bedeutend abgekürzt werden, als wir sie unter einem Überdruck von 60 Atm. ausführten. 40 g des Esters, gelöst in 200 cm³ 90-proz. Alkohols, wurden mit 50 g Nickelkatalysator in einer Schüttelbombe unter 60 Atm. hydriert. Nach 3 Stunden schon zeigte das Manometer keine Druckabnahme mehr. Die Ausbeute wird auf diese Weise um 5% verbessert.

9-Methyl-undecansäure(11).

Formel III.

35 g des hydrierten Esters kocht man mit einer Mischung von 20 cm³ Natronlauge von 30% und 40 cm³ Wasser. Nach 1 ½ Stunden ist die Verseifung beendigt, man erhält eine schwach gelbliche, dickflüssige, seifenartige Lösung. Sie wird auf 0° abgekühlt, wobei ein Teil des schwer löslichen Natriumsalzes ausfällt, mit ½ Liter Wasser versetzt und unter kräftigem Rühren und unter Eiskühlung mit gesättigter Kaliumpermanganatlösung tropfenweise versetzt, bis diese im Überschuss vorhanden (Verbrauch ca. 20 cm³), dann erwärmt man auf dem Wasserbade unter Zusatz von etwas Alkohol, saugt vom Braunstein ab, wäscht aus usw. Methyl-undecansäure

siedet unter 10 mm Druck bei 165,5°. Farbloses, schwach nach Fettsäure riechendes zähflüssiges Öl.

0,1111 g Subst. gaben 0,2937 g CO_2 und 0,1197 g H_2O

$C_{12}H_{24}O_2$ Ber. C 71,92 H 12,08%

Gef. „ 72,10 „ 12,06%

Die Ausbeute beträgt 66%. Als Nachlauf wurde eine kleine Menge einer Säure vom Sdp. 185° bei 10 mm erhalten, die aber nicht weiter untersucht wurde. Das Kaliumsalz der Methyl-undecansäure ist leichter löslich als das Natriumsalz, seine Lösung fühlt sich seifenähnlich an, ist schmierig und schäumt beim kräftigen Schütteln.

Kupfersalz: Als eine genau neutralisierte Lösung der Säure in Natronlauge mit Kupfersulfatlösung versetzt wurde, fiel ein Kupfersalz aus, das nach dem Abpressen und Anreiben mit Alkohol in Äther gelöst und mit Alkohol versetzt wurde. Beim Stehen und langsamen Verdunsten des Lösungsmittels wurden glänzende, kleine Krystallnadeln erhalten.

In Alkohol schwer, in Wasser unlöslich, leicht löslich in Äther.

0,1109 g Subst. gaben 0,0193 g CuO

$C_{24}H_{46}O_4Cu$ Ber. Cu 13,76 Gef. Cu 13,90%

Chlorid der 9-Methyl-undecansäure(11): In einer Ausbeute von 95% der Theorie erhält man das Chlorid bei folgender Arbeitsweise: 32 g Säure lässt man unter Calciumchloridverschluss 24 Stunden mit 24 g Thionylchlorid (= 4 Mol) stehen, dann wird das überschüssige Thionylchlorid, Schwefeldioxyd und Salzsäuregas in der Kälte im Vakuum abgesogen und im Vakuum destilliert. Wasserhelle, bald etwas gelb werdende, leicht bewegliche Flüssigkeit.

Methyl-β-methyl-decylketon.

Formel IV.

Aus 26 g Zink-Kupferpaar und 57 g Methyljodid wird in einer früher schon einmal beschriebenen kleinen Stahlbombe Zinkdimethyl dargestellt und herausdestilliert[1]). Erhalten 16 g Zinkdimethyl, sie wurden verdünnt mit 80 cm^3 absolutem Benzol und unter starker Eiskühlung tropfenweise mit 44 g Säurechlorid versetzt, die Reaktion verläuft unter fortwährendem Schütteln sehr lebhaft unter starker Wärmeentwicklung. Zum Schluss wird zur Entfernung des überschüssigen Zinkchlorids während 20 Minuten ein kräftiger Strom von Kohlendioxyd durch das Reaktionsgefäss geschickt, dann wird mit Eis und Salzsäure zersetzt und in Äther aufgenommen. Das

[1]) Es sei hier noch einmal darauf hingewiesen, dass die Darstellung von Zinkdimethyl unter Verwendung der kleinen, früher beschriebenen Bombe einfach und bequem ist, die Ausbeuten betragen bis 90% der Theorie. Wir erwärmen den Apparat nicht mehr in siedendem Wasser, sondern im Ölbade bei 110°. Vgl. Helv. **2**, 367 (1919); A. **440**, 231 (1924).

über das Semicarbazon gereinigte Keton siedet unter 10 mm Druck bei 129°.

0,1348 g Subst. gaben 0,3901 g CO_2 und 0,1584 g H_2O

$C_{13}H_{26}O$ Ber. C 78,71 H 13,22%
Gef. „ 78,92 „ 13,15%

Das Keton bildet eine leichtbewegliche, farblose Flüssigkeit von aromatischem, önantholähnlichem Geruch.

Semicarbazon: Es bildet weisse, glänzende Krystallblättchen vom Smp. 81,5°.

0,2895 g Subst. gaben 41,30 cm³ N_2 (10°, 735 mm)

$C_{14}H_{29}ON_3$ Ber. N 16,45 Gef. N 16,44%

Aus diesem Semicarbazon wurde durch Verseifung mit Oxalsäure und Überdestillieren mit Wasserdampf das ganz reine Keton erhalten.

9,11-Dimethyl-11-oxy-tridecansäure-13-äthylester.

40 g Methyl-β-methyl-decylketon, 17 g Zinkspäne und 44 g Monobromessigsäure-äthylester wurden in 300 cm³ absolutem Benzol erwärmt, die spontane Reaktion tritt bei ca. 80° ein. Nach ihrem Abflauen wurde noch 1—2 Stunden auf dem Wasserbade erwärmt. Nach der üblichen Aufarbeitung destillierte der grösste Teil des Reaktionsproduktes unter 11 mm Druck bei 170—175° als klare, wasserhelle Flüssigkeit über, die in der Hauptmenge den gesuchten Oxyester bildet, doch wird beim Destillieren immer etwas Wasser abgespalten, so dass der Körper nicht ganz rein erhalten werden konnte. Dies beweist auch eine Bestimmung der Hydroxylgruppe nach *Zerewitinoff*. Die Ausbeute an Estergemisch beträgt 75% der Theorie.

0,2658 g Subst. gaben 15,0 cm³ CH_4 (17°, 724 mm)

$C_{17}H_{34}O_3$ Ber. CH_4 20,87 cm³ (0°, 760 mm) OH 5,94%
Gef. „ 11,31 cm³ (0°, 760 mm) „ 3,22%

9,11-Dimethyl-11-tridecen-11-säure-13-äthylester.

Formel V.

20 g des Estergemisches wurden mit 2—3 g frisch geschmolzenem und pulverisiertem Zinkchlorid vermengt und unter einem Druck von 60—70 mm langsam destilliert. Nach der zweiten Destillation war die Wasserabspaltung beendigt, der ungesättigte Ester siedete dann bei 160° unter 10 mm Druck. Fast geruchlose, wasserhelle Flüssigkeit, ziemlich leicht beweglich. Ausbeute ca. 80% der Theorie.

0,0940 g Subst. gaben 0,2626 g CO_2 und 0,1022 g H_2O

$C_{17}H_{32}O_2$ Ber. C 76,05 H 12,03%
Gef. „ 76,18 „ 12,16%

9,11-Dimethyl-tridecansäure-13.

Formel VI.

40 g des ungesättigten Esters, gelöst in 200 cm³ 70-proz. Alkohols, wurden in der Schüttelbombe mit 60 g Nickelkatalysator unter 60 Atm. Druck geschüttelt. Die Wasserstoffabsorption war nach 24 Stunden beendigt. Der Ester der reduzierten Säure siedet unter 10 mm Druck bei 153°, die Ausbeute kann 90% betragen.

0,2476 g Subst. gaben 0,6876 g CO_2 und 0,2778 g H_2O

$C_{17}H_{34}O_2$	Ber. C 75,48	H 12,68%
	Gef. „ 75,73	„ 12,56%

Farblose, leicht bewegliche Flüssigkeit von schwachem Geruch.

Zur Verseifung des Esters kochte man 30 g mit einer Mischung von 16 g Natronlauge von 30%, welche mit dem dreifachen Volumen Wasser verdünnt war. Nach ungefähr einer Stunde fing das schwer lösliche Natriumsalz der Säure an sich auszuscheiden als weisser, etwas schmieriger Niederschlag, ein Zusatz von 200 cm³ Wasser brachte ihn in der Siedehitze wieder in Lösung. Die dickflüssige, trübe Seifenlösung wurde nach dem Ansäuern mit Salzsäure mit Äther extrahiert, die rohe Säure löste man in Kaliumcarbonatlösung auf und gab etwas Kaliumpermanganatlösung dazu. Doch wurde nur eine minimale Spur verbraucht, die Reduktion war also vollkommen verlaufen. Die reine Säure siedet unter 10 mm Druck bei 183—184°. Zähflüssige, farblose und geruchlose Flüssigkeit. Ausbeute: 85%.

0,2361 g Subst. gaben 0,6424 g CO_2 und 0,2616 g H_2O

$C_{15}H_{30}O_2$	Ber. C 74,31	H 12,48%
	Gef. „ 74,21	„ 12,40%

Chlorid der Säure: 24,2 g der reinen Dimethyl-tridecansäure lieferten mit 20 g Thionylchlorid nach 12-stündigem Stehen bei Raumtemperatur und nachherigem kurzem Erwärmen auf dem Wasserbade 22 g Säurechlorid von angenehmem, aber etwas stechenden Geruch. Sein Siedepunkt liegt unter 10 mm Druck bei 162—163°. Ausbeute ca. 90% der Theorie.

Methyl-9,11-dimethyl-dodecylketon.

Formel VII.

Das Keton wurde unter Verwendung von 22 g Säurechlorid und 8 g Zinkdimethyl in 40 cm³ absolutem Benzol wie schon oben beschrieben dargestellt. Das reine Keton, durch Spaltung aus dem Semicarbazon erhalten, zeigt unter 10 mm Druck den Sdp. 162°. Schwach aromatisch riechendes, farbloses Öl, Ausbeute 18 g.

0,1422 g Subst. gaben 0,4173 g CO_2 und 0,1683 g H_2O

$C_{16}H_{32}O$	Ber. C 79,92	H 13,42%
	Gef. „ 80,03	„ 13,24%

Semicarbazon: Das auf dem üblichen Wege dargestellte Semicarbazon wurde zuerst als schmieriges Öl erhalten, deswegen wurde es in viel Äther aufgelöst, der Äther über Magnesiumsulfat getrocknet und das nach dem Verjagen des Lösungsmittels erhaltene Produkt in Äthylalkohol aufgenommen. Nach längerem Stehen kam das Semicarbazon in Form kleiner Krystalldrusen heraus und konnte bequem aus Alkohol umkrystallisiert werden. Smp. 77°.

0,1098 g Subst. gaben 13,75 cm³ N_2 (12,5°, 736 mm)
$C_{17}H_{35}ON_3$ Ber. N 14,14 Gef. N 14,26%

9,11,13-Trimethyl-13-oxy-pentadecansäure-15-äthylester.

25 g des oben beschriebenen Ketons brachte man, gelöst in 200 cm³ absolutem Benzol, mit 12 g Zinkspänen und 20 g Monobromessigsäure-äthylester in der schon mehrfach hier angegebenen Weise in Reaktion. Das Reaktionsprodukt zeigte unter 11 mm Druck den Sdp. 203—205°, war aber jedenfalls nicht einheitlich, da beim Destillieren schon Wasser abgespalten worden war. Die Untersuchung nach *Zerewitinoff* auf Hydroxylgruppen zeigte, dass nur noch 78,6% Oxyester vorlagen. Die Ausbeute betrug ungefähr 23 g.

0,2944 g Subst. gaben 17,4 cm³ CH_4 (20°, 737 mm)
$C_{20}H_{40}O_3$ Ber. CH_4 20,09 cm³ (0°, 760 mm) OH 5,15%
Gef. „ 15,75 cm³ (0°, 760 mm) „ 4,05%

9,11,13-Trimethyl-pentadecen-13-säure-15-äthylester.

Formel VIII.

Die Darstellung der ungesättigten Säure erfolgte durch vorsichtiges Destillieren von 20 g des Oxyestergemisches mit 4 g Zinkchlorid unter 40 mm Druck. Der ungesättigte Ester besitzt den Sdp. 191—192° unter 10 mm Druck. Sehr schwach riechende, leicht bewegliche, farblose Flüssigkeit. Ausbeute: 18 g.

0,2444 g Subst. gaben 0,6949 g CO_2 und 0,2655 g H_2O
$C_{20}H_{38}O_2$ Ber. C 77,35 H 12,34%
Gef. „ 77,54 „ 12,16%

9,11,13-Trimethyl-pentadecansäure-15.

Formel IX.

Die Hydrierung dieses Esters mit Nickelkatalysator — 15 g Ester, 20 g Nickelkatalysator und 150 cm³ Alkohol von 80% — wurde unter 70 Atm. Druck bei 50° innerhalb 24 Stunden durchgeführt. Der hydrierte Ester destillierte unter 10 mm Druck bei 189° in einer Ausbeute von 80%. Wasserhell, leicht beweglich, fast geruchlos.

0,1563 g Subst. gaben 0,4394 g CO_2 und 0,1762 g H_2O
$C_{20}H_{40}O_2$ Ber. C 76,84 H 12,76%
Gef. „ 76,66 „ 12,61%

Die Verseifung des Esters mit Natronlauge wurde wie schon mehrfach beschrieben vorgenommen. Das Natriumsalz der Säure ist schmierig, die freie Säure selbst bildet eine zähflüssige, farb- und

geruchlose Flüssigkeit, deren Siedepunkt unter 10 mm Druck bei 209—210° liegt.

0,1766 g Subst. gaben 0,4928 g CO_2 und 0,2001 g H_2O
$C_{18}H_{36}O_2$ Ber. C 75,97 H 12,77%
Gef. „ 76,10 „ 12,68%

Einwirkung von n-Butylmagnesiumbromid auf Methyl-β,δ-dimethyl-dodecylketon: 9,11,13-Trimethyl-heptadecanol-13.

$CH_3 \cdot (CH_2)_7 \cdot CH(CH_3) \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3) \cdot CH_2 \cdot C(CH_3)(HO) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_3$

Aus 7,2 g n-Butylbromid, gelöst in 20 cm³ absolutem Äther und 2 g Magnesiumspänen wurde unter Zusatz einer Spur Jod Butylmagnesiumbromid dargestellt. Dazu liess man 4,8 g des letzterwähnten Ketones, gelöst in 10 cm³ Äther, rasch hinzufliessen und erwärmte dann 2 Stunden unter häufigem Schütteln zum Sieden. Das Reaktionsprodukt ist ein farbloses Öl, welches zunächst unter 9 mm Druck von 173—175° überdestilliert. Indessen war der Körper nicht rein. Er hatte schon Wasser verloren und bestand, wie eine Analyse nach *Zerewitinoff* zeigte, nur noch aus 67,9% des Alkoholes.

0,1700 g Subst. gaben 9,5 cm³ CH_4 (17°, 737 mm)
$C_{20}H_{42}O$ Ber. CH_4 12,76 cm³ (0°, 760 mm) OH 5,74%
Gef. „ 8,67 cm³ (0°, 760 mm) „ 3,90%

Auch die Elementaranalyse zeigte, dass zum Teil schon der ungesättigte Kohlenwasserstoff vorlag.

0,1856 g Subst. gaben 0,5586 g CO_2 und 0,2332 g H_2O
$C_{20}H_{42}O$ Ber. C 80,46 H 14,19%
Gef. „ 82,08 „ 14,06%

2 g dieses Produktes wurden mit einer Spur Jod unter 50 mm Druck zweimal langsam destilliert. Bei der dritten Destillation unter 10 mm Druck lag der Sdp. bei 168°. Der neue Kohlenwasserstoff, 9,11,13-Trimethyl-heptadecen(13),

$CH_3 \cdot (CH_2)_7 \cdot CH(CH_3) \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3) \cdot CH_2 \cdot C(CH_3) = CH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_3$ (Formel nicht ganz sicher)

eine wasserhelle Flüssigkeit, unlöslich in Wasser, schwer löslich in Alkohol, leicht löslich in Äther, war, wie die Analyse zeigte, ebenfalls nicht ganz rein, er enthielt vielleicht noch eine kleine Menge des Alkoholes. Zur vollständigen Reinigung reichte leider das vorhandene Material nicht mehr.

0,1142 g Subst. gaben 0,3545 g CO_2 und 0,1462 g H_2O
$C_{20}H_{40}$ Ber. C 85,62 H 14,38%
Gef. „ 84,66 „ 14,33%

Viskositäts-Bestimmungen.

Zur Bestimmung der spezifischen Gewichte wurde ein Pyknometer nach *F. Kohlrausch*[1]) verwendet. Jede Bestimmung wurde

[1]) *F. Kohlrausch*, Kl. Leitfaden d. pr. Physik, S. 34 (1921).

dreimal durchgeführt unter Benützung eines Thermostaten, der auf 24,6° eingestellt war. Die Ausflusszeiten z bestimmten wir im Viskosimeter nach *Ostwald*. Die in der Tabelle mitgeteilten Zahlen sind Mittelwerte aus acht aufeinanderfolgenden Messungen. Die Eichung des Viskosimeters geschah mit reinem, luftfreiem Wasser von 24,6°, das spezifische Gewicht des Wassers bei 24,6°, $s' = 0{,}9972$, wurde den Tabellen von *Landolt* und *Börnstein* entnommen, ebenso die Zahl η' 0,00919 als Viskositätskoeffizient des Wassers bei 24,6° (nach *Arrhenius* ist η für Wasser bei 24,7° = 0,00912 und nach *Goodwin* und *Mailey* bei 25,0° = 0,00895 Dyn pro cm²). Aus diesen Zahlen wurden die Viskositätskoeffizienten nach der folgenden Gleichung gefunden:

$$\eta = \frac{s \cdot z \cdot \eta'}{s' \cdot z'}$$

In der folgenden Tabelle stehen die von uns beobachteten spezifischen Gewichte s, die Ausflusszeiten z und die daraus berechneten Viskositätskoeffizienten η in *Poiseuille*, log $(\eta \times 10^5)$ und die daraus berechneten Differenzen der log $(\eta \times 10^5)$.

Der Mittelwert für Δ log $(\eta \times 10^5)$ für

$$\begin{array}{l} \mathrm{CH_3} \\ | \\ \mathrm{—CH—CH_2—} \end{array}$$

von 8 Wertepaaren ist + 0,272. Wir sehen also eine sehr gute Übereinstimmung mit dem Wert, der nach *Dunstan* und *Thole* berechnet wurde und + 0,276 beträgt.

	s	z	η	log $(\eta \times 10^5)$	Δlog $(\eta \times 10^5)$
I	0,8219	16,91	0,0129	3,11055	0,275
IV	0,8263	31,67	0,0243	3,38538	0,266
VII	0,8416	57,40	0,0448	3,65161	
II	0,8805	26,13	0,0213	3,32929	0,279
V	0,8709	50,17	0,0405	3,60800	0,260
VIII	0,8676	91,73	0,0738	3,86837	
III	0,8599	27,09	0,0216	3,33385	0,277
VI	0,8625	50,97	0,0408	3,61066	0,274
IX	0,8643	95,62	0,0767	3,88480	
IIIa	0,8887	172,54	0,1420	4,15324	0,277
VIa	0,8923	325,46	0,2695	4,43060	0,268
IXa	0,8992	585,82	0,4889	4,68920	

I, IV, VII sind die Formeln der 3 Ketone, II, V, VIII die der 3 ungesättigten Ester, III, VI, IX die der 3 hydrierten Ester, und IIIa, VIa und IXa die der 3 hydrierten freien Säuren.

Curriculum vitae.

Ich, *Ernst Hans Ludwig Willi*, wurde am 11. Mai 1904 in Aesch bei Basel geboren als Sohn des Alois Willi, prakt. Arzt von Ettiswil, Kt. Luzern, und der Emma geb. Itjen.

Ich besuchte in Aesch die Primarschule, in Sursee die Mittelschule und in Zug die Kantonsschule, an der ich im Herbst 1924 an der technischen Abteilung das Reifezeugnis erhielt.

Meine erste Immatrikulation erfolgte an der Universität Lausanne, wo ich mich dem kaufmännischen Studium an der „Ecole des Hautes Etudes Commerciales" zuwandte. Im Oktober 1925 siedelte ich an die „Ecole d'Ingénieurs" in Lausanne über, wo ich mich dem Studium der Chemie widmete.

Im Mai 1926 immatrikulierte ich mich an der Universität Basel, wo ich im Frühling 1928 das erste Vorexamen in anorganischer und physikalischer Chemie, im Sommer 1929 das zweite Vorexamen in organischer Chemie bestanden habe und seither unter Leitung von Herrn Professor Dr. H. Rupe die vorliegende Arbeit machte, die im Herbst 1931 ihren Abschluss fand.

Im Januar 1931 bestand ich das Teilexamen in Experimentalphysik bei Herrn Professor Dr. Aug. Hagenbach, im Mai 1931 dasjenige in physikalischer Chemie bei Herrn Professor Dr. A. L. Bernoulli und im Juni 1931 dasjenige in Botanik bei Herrn Prof. Dr. G. Senn.

Während meiner Studienzeit besuchte ich die Vorlesungen und Praktika folgender Herren Professoren und Dozenten:

In Lausanne, Ecole des H. E. C: André, Blaser, Biermann, Boninsegni, Paillard, Roguin, Schiess.

Ecole d'Ingénieurs: L. Déverin, P. Dutoit, L. Maillard, R. Mellet.

In Basel: A. L. Bernoulli, F. Bürki, H. Erlenmeyer, Fr. Fichter, A. Hagenbach, P. Ruggli, H. Rupe, A. Schmid, G. Senn und H. Veillon.

Es ist mir eine angenehme Pflicht, allen diesen Herren meinen bleibenden Dank auszusprechen, insbesondere aber Herrn Professor H. Rupe für seine mannigfaltigen Ratschläge und Anregungen während meiner Studienzeit.